

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-106806

(43)公開日 平成10年(1998)4月24日

(51)Int.Cl.⁶H 01 C 7/02
C 04 B 35/495

識別記号

F I

H 01 C 7/02
C 04 B 35/00

J

審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平8-260418

(22)出願日

平成8年(1996)10月1日

(71)出願人 000005234

富士電機株式会社

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

(72)発明者 鈴木 阜弥

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

(72)発明者 吉沢 利之

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

(72)発明者 国原 健二

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

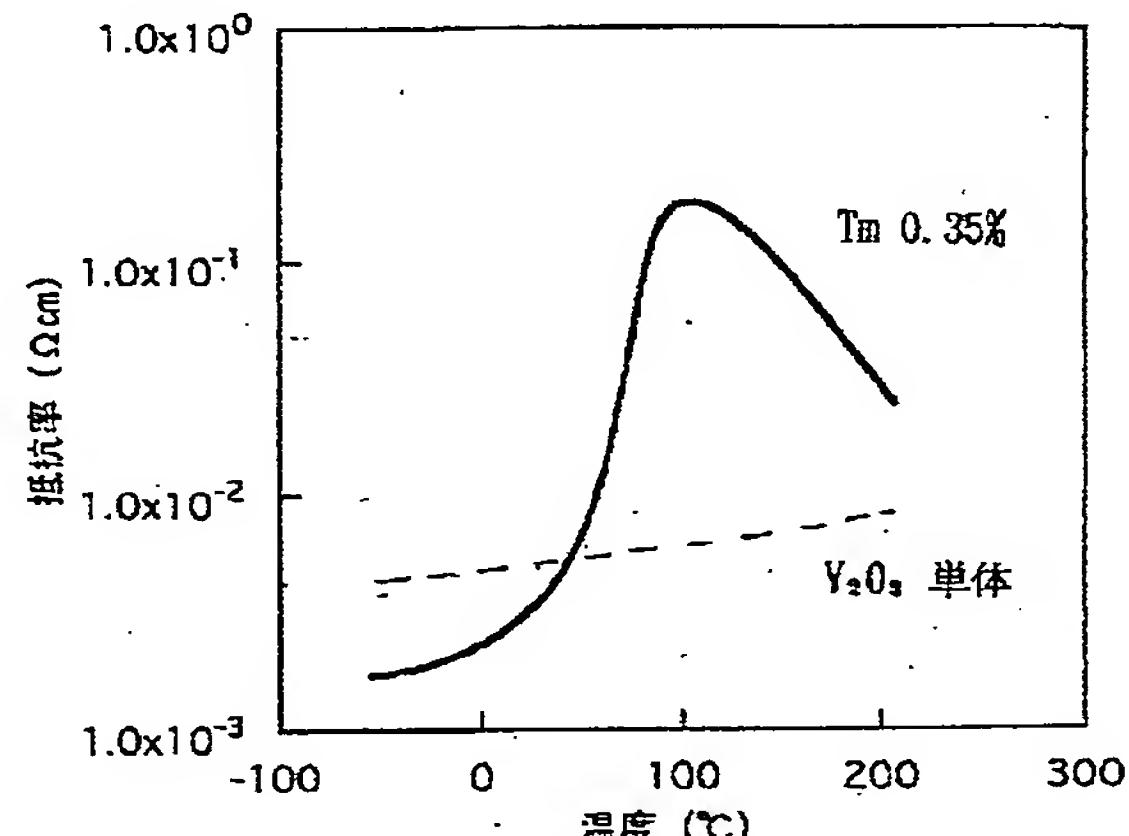
富士電機株式会社内

(74)代理人 弁理士 山口 崑

(54)【発明の名称】 P T C 抵抗体およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 温度ヒステリシスの少ない抵抗温度特性をもつ酸化バナジウム系セラミックスのP T C 抵抗体を提供する。

【解決手段】 V_2O_3 にランタノイド元素 (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) のうち、少なくとも一つの酸化物を添加し、焼結する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】酸化バナジウムを主成分とし、これに微量の副成分を加えることにより、抵抗の温度依存性が急変するPTC特性を発現させる酸化バナジウム系セラミックスのPTC抵抗体において、副成分としてランタノイドのうち少なくとも一つの元素を含有することを特徴とするPTC抵抗体。

【請求項2】ランタノイドとしてディスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウムのうちの少なくとも一つの元素を、金属原子比で0.01～30%の範囲で含有することを特徴とする請求項1記載のPTC抵抗体。

【請求項3】ランタノイドとしてランタン、セリウム、プラセオジム、ネオジム、プロメチウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウムのうちの少なくとも一つの元素を、金属原子比で1～30%の範囲で含有することを特徴とする請求項1記載のPTC抵抗体。

【請求項4】酸化バナジウムを主成分とし、これに微量の副成分を加えることにより、抵抗の温度依存性が急変するPTC特性を発現させる酸化バナジウム系セラミックスのPTC抵抗体の製造方法において、酸化バナジウムにディスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウムのうちの少なくとも一つの元素の酸化物を0.01～30mol%の範囲で添加し、焼結することを特徴とするPTC抵抗体の製造方法。

【請求項5】酸化バナジウムを主成分とし、これに微量の副成分を加えることにより、抵抗の温度依存性が急変するPTC特性を発現させる酸化バナジウム系セラミックスのPTC抵抗体の製造方法において、酸化バナジウムにランタン、セリウム、プラセオジム、ネオジム、プロメチウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウムのうちの少なくとも一つの元素の酸化物を1～30%の範囲で添加し、焼結することを特徴とするPTC抵抗体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、酸化バナジウム(以下V₂O₃と記す)系セラミックスのPTC抵抗体およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、低圧配電系統においても大容量化が進展し、それに伴い負荷が短絡した際に流れる過電流も大電流化しており、ブレーカについても高遮断容量化が望まれている。このような技術動向に対応して、大電流・大電力用の過電流保護素子としてV₂O₃系セラミックスを主成分とするPTC抵抗体の利用が期待されている。(V_{1-x}A_x)₂O₃ (0.001≤x≤0.02, AはA₁、C_r、S_cから選ばれた少なくとも一種

の元素)を基本組成とするV₂O₃系セラミックスの抵抗率は、室温から100～150℃にかけて緩やかに増大し、100～150℃付近で2桁程度急激に増大し、(この急変する温度を転移温度と称する。)150～200℃においてピークとなり、それ以上の温度では低下する性質を有する。またこの急変後の抵抗率と急変前のそれとの比をPTC倍率と称する。

【0003】このような性質を有するV₂O₃系セラミックスに大きな電流を流すと、ジュール発熱により温度が上昇し、抵抗値が増大して電流が制限されることを利用して過電流を抑制する限流素子とすることができる。限流素子として利用するには、概ねPTC倍率で5倍以上、転移温度が100～200℃であることが望ましい。PTC倍率が5倍以上であれば、転移後、電流は1/5以下になり、電力としては1/25以下になる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記基本組成のPTC倍率が高いセラミックスの抵抗温度特性にはヒステリシスが存在する。図6は酸化クロム(C_r2O₃)を0.35mol%添加した(V_{0.9965}A₁0.0035)2O₃抵抗体の温度特性図である。図に見るよう、降温時は昇温時よりも50℃ほど転移温度が低い。従って、一旦温度が上昇し高抵抗状態に変化すると、低抵抗状態に戻りにくいと言う問題点があった。

【0005】ヒステリシスが小さい抵抗温度特性であれば、速やかに低抵抗状態に復帰し、検知精度の高い過電流保護素子として利用できる。本発明は上述の問題点を解決するためになされ、その目的は抵抗温度特性のヒステリシスの小さい限流素子を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記の課題解決のため本発明は、V₂O₃を主成分とし、これに微量の副成分を加えることにより、PTC特性を発現させる酸化V₂O₃系セラミックスのPTC抵抗体素子において、副成分としてランタノイドのうち少なくとも一つの元素を含有するものとする。

【0007】ランタノイドの添加によって、温度の上昇とともに抵抗が急増するいわゆるPTC特性が現れ、従来の添加物に比べヒステリシスが小さいものが得られることを実験により確認した。特に、ランタノイドとしてディスプロシウム(Dy)、ホルミウム(Ho)、エルビウム(Er)、ツリウム(Tm)、イッテルビウム(Yb)、ルテチウム(Lu)のうちの少なくとも一つの元素を、金属原子比で0.01～30%の範囲で含有するものとする。

【0008】これらの元素は微量の添加でPTC特性が発現することを確認した。30mol%を越える添加では、PTC特性が見られなかった。PTC特性の発現機構については、固溶体(V_{1-x}L_nx)₂O₃ (L_n=Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu)の形成によるも

のと考えられる。また、ランタノイドとしてランタン (La)、セリウム (Ce)、プラセオジム (Pr)、ネオジム (Nd)、プロメチウム (Pm)、サマリウム (Sm)、ユーロピウム (Eu)、ガドリニウム (Gd)、テルビウム (Tb) のうちの少なくとも一つの元素を、金属原子比で 1~30% の範囲で含有してもよい。

【0009】これらの元素は微量の添加では PTC 特性が発現しないが、1% 以上の添加によっては発現し、全体的に Dy 以後のランタノイドの適量範囲より多い範囲にシフトしていることを確認した。PTC 特性の発現機構については、ペロブスカイト化合物 $LnVO_3$ ($Ln = La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb$) の形成によるものと考えられる。

【0010】酸化バナジウム系セラミックスの PTC 抵抗体の製造方法としては、酸化バナジウムにディスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウムのうちの少なくとも一つの元素の酸化物を 0.01~30 mol % の範囲で、またはランタン、セリウム、プラセオジム、ネオジム、プロメチウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウムのうちの少なくとも一つの元素の酸化物を 1~30 mol % の範囲で添加し、焼結するものとする。

【0011】酸化物は安定な物質であり、酸化バナジウムと良く混合して、均質なセラミックスの製造に適している。

【0012】

【発明の実施の形態】ランタノイド元素 (以下 Ln で表すことがある。) の影響を調べる目的で、 V_2O_3 に、ランタノイド元素の酸化物 (Ln_2O_3) 粉末を加え、湿式ボールミルで 12 時間混合粉碎した。得られた粉体を加圧成形し、水素中 1600°C で 1 時間焼成し、酸化バナジウム系セラミックスを作製した。V に対する Ln の原子数比が 0.35%、5.0% の試料の抵抗率の温度変化測定の結果を表 1 に示す。比較例として、同様に作製した Al、Sc 或いは Cr (これらも酸化物として添加した。) を添加した試料の PTC 特性を表 2 に示した。

【0013】

【表 1】

添加量	添加元素	PTC 倍率 (倍)	転移温度 (°C)	ヒステリシス幅 (°C)	X線回折
0.35%	La	無し			
	Ce	2.4	>200	2.4	
	Pr	2.5	>200	7.3	
	Sm	2.9	>200	6.1	
	Tb	3.0	>200	0	
	Dy	7.4	177.6	10.8	
	Ho	11.4	172.6	19.8	
	Er	21.8	158.6	32	
	Tm	59.4	135.8	30.5	ペ
	Yb	104.3	103.7	22	ペ
5.0%	La	4.8	184.9	7.4	ペ
	Ce	5.4	177.4	10.1	ペ
	Pr	6.3	176.5	12.7	ペ
	Sm	7.4	163.8	10.3	ペ
	Tb	10.6	158.6	13.5	ペ
	Dy	38.8	89.1	8.2	ペ
	Ho	39.3	88.4	4.1	ペ
	Er	21.7	147.7	19.7	ペ
	Tm	41.8	64.9	1.4	ペ
	Yb	21.8	49.4	10.6	ペ
5.0%	Lu	42.3	63.4	18.3	ペ

【0014】

【表 2】

添加量	添加元素	PTC 倍率 (倍)	転移温度 (°C)	ヒステリシス幅 (°C)	X線回折
0.35%	Al	2.3	>200	2.5	
	Sc	5.1	189.4	8.7	
	Cr	40	160	50	
0.75%	Al	39.9	101.2	41.7	
	Sc	69.9	49	20.8	
5.0%	Al	NTC			絶
	Sc	NTC			絶
	Cr	NTC			絶

表 1、2 中のヒステリシス幅とは、昇温時と降温時の転移温度の差である。また、X線回折の欄は、焼結体表面の室温での X 線回折強度測定から同定された試料中の構成物を示し、絶は絶縁体相の、ペはペロブスカイト型化合物の存在を意味している。酸化バリウムの固溶体相は

記入していないが全試料で見られた。

【0015】表1から、ランタノイド元素の影響をみると、5.0%の添加では、いずれも明瞭なPTC特性を示し、しかもヒステリシス幅がいずれも20°C以下と狭いPTC抵抗体が得られることがわかる。表1を良くみると、Ln元素は二つのグループに分けられる。一つは、LaからTbまでの第一のグループであり、このグループの元素は0.35%という低い添加量では顕著なPTC特性を示していない。一方DyからLuまでの第二のグループは、0.35%と云う低い添加量でも顕著なPTC特性を示している。

【0016】第二のグループの代表例としてTmの酸化物(Tm_2O_3)を0.35mol%添加したPTC抵抗体の抵抗温度特性を図1に示す。横軸は温度、縦軸は抵抗率である。比較のため、 V_2O_3 単体の焼結体の抵抗率の温度依存性を図中に点線で示した。 Tm_2O_3 を0.35mol%添加したPTC抵抗体の転移温度は135.8°Cで、PTC倍率は59.4倍、ヒステリシスは23°Cと狭い。一方 V_2O_3 単体ではPTC特性を示さない。

【0017】更に5.0%の添加でもDy、Ho、Er、Tm、Yb或いはLuの酸化物の添加により、良好なPTC特性が発現している。表1のX線回折の欄を見ると、DyからLuまでのグループでは、0.35%と云う低い添加量でも、半数はペロブスカイト化合物($LnVO_3$)が見られる。5.0%のものでは全部において $LnVO_3$ が見られている。

【0018】図3に、Er、TmおよびYbの添加におけるPTC倍率の添加量依存性を示す。横軸は添加量、縦軸はPTC倍率である。Er添加のものは、0.1~20%の広い範囲にわたって大きなPTC倍率を示している。Tm添加のものは、0.35~5.0%の範囲のデータであるが、Erより高い倍率を示し、Erより広い範囲での可能性を示している。Yb添加のものは、実験範囲の最低量である0.35%で104倍と最高の値を示しており、ピークはもっと低い添加量のところにあることを示唆している。これらの結果から、ランタノイド添加の適量範囲としては0.01~30%と考えられる。

【0019】以下に、PTC特性の発現機構について、少々考察してみる。先ず、比較例のAl、Cr或いはScの酸化物の添加では、0.35~0.75mol%と云う低い添加量で顕著なPTC特性を示している。第二のグループ(Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu)の添加においても0.35mol%という少量の添加でPTC特性が発現していることから、PTC特性の発現機構は、Al、Cr或いはScを添加した場合と同様であると考えられる。

【0020】ただし、添加量5.0mol%の場合は、実施例ではPTC特性が見られるが、比較例では、NTC

(負の温度特性)を示している。X線回折の結果では、表2に示す通りAl、Cr或いはScの各添加では、絶縁体相が見られるがペロブスカイト型化合物が見られないのに対し、表1の第二のグループのランタノイドの添加では、ペロブスカイト型化合物($LnVO_3$)が生成していることがわかる。

【0021】

【表3】

元素	イオン半径(nm)	t ファクタ
Al	0.053	0.669
Sc	0.073	0.738
V	0.064	0.707
Cr	0.0615	0.698
La	0.106	0.853
Ce	0.1034	0.844
Pr	0.1013	0.836
Nd	0.0995	0.830
Pm	0.0979	0.825
Sm	0.0964	0.819
Eu	0.0950	0.815
Gd	0.0938	0.810
Tb	0.0923	0.805
Dy	0.0908	0.800
Ho	0.0894	0.795
Er	0.0881	0.791
Tm	0.0869	0.786
Yb	0.0858	0.783
Lu	0.0848	0.779

表3にランタノイドおよび比較例の添加元素の3価陽イオン半径とトレランスファクターとを示した。トレランスファクター(t)とは、組成式 ABX_3 で示されるペロブスカイト型化合物の合成の可否を示す指針であり、次式で定義される。

【0022】

$$t = \frac{r_A + r_i}{2^{1/2} (r_A + r_i)}$$

ここで、 r_i はiイオンの半径である。このトレランスファクターが、

$$0.75 \leq t \leq 1$$

の範囲であれば合成可能とされている。

【0023】表3のイオン半径、トレランスファクターの値から、各元素は、Al、Sc、Crのグループとランタノイド元素のグループとの二つに類別できる。前者は、イオン半径がV(バナジウム)の値に近く、かつt

<0.75であるのに対し、後者はイオン半径がVよりずっと大きく、かつ $t > 0.75$ である。つまり、前者は V_2O_3 に固溶し易く、かつペロブスカイト型化合物が生成しにくく、後者は V_2O_3 に固溶し難く、かつペロブスカイト型化合物が生成可能である。

【0024】A1、Sc或いはCrを添加した試料と、Dy、Ho、Er、Tm、Yb或いはLuを添加した試料との物性の違いには、このような要因があると考えられる。5.0%添加でもPTC特性が発現していることと、 $LnVO_3$ が生成していることから、添加種、添加量により固溶限界が存在し、それを越えた分だけペロブスカイト型化合物 $LnVO_3$ が生成されると考えられる。

【0025】このように、 $(V_{1-x}Ln_x)_2O_3$ ($Ln = Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$)型の固溶体が生成されることによって、PTC特性を有し、かつ、高い転移温度でもヒステリシスの小さい素子が得られる。なお、30mol%を越える量の添加では、 $LnVO_3$ が過剰に形成されていて、顕著なPTC特性が現れなかつた。

【0026】一方、LaからTb迄の第一のグループの添加では、0.35%ではPTC特性を示さないが、5.0%では明瞭なPTC特性を示している。第二のグループの代表例として La_2O_3 を5.0mol%添加したPTC抵抗体の抵抗温度特性を図2に示す。このPTC抵抗体の転移温度は184.9°Cで、PTC倍率は4.8倍、ヒステリシスは7.4°Cと狭い。更に高添加量ではPTC倍率が増大すると考えられる。そしてX線回折の結果では、5.0%では $LaVO_3$ が生成されているのがわかつた。更に、走査型電子顕微鏡(SEM)による微視観察から、この $LaVO_3$ が結晶粒界に存在していることが確認された。

【0027】先のトレランスファクターでみると、LaからTbのグループは、トレランスファクターが大きく、特にペロブスカイト型化合物ができやすいといえる。すなわち逆に固溶体はできにくかったものと考えられる。粒子間の応力が転移に影響するといわれている。

【福島他：1987年度日本セラミックス協会年会予稿、p. 1013】ことから、むしろLaからTbのグループの添加によるPTC特性の発現は、 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 或いは Sc_2O_3 の各添加によるものとはやや機構が異なり、 $LaVO_3$ による V_2O_3 粒への応力の作用が関係していると考えられる。

【0028】図4に La_2O_3 5.0mol%添加の、また図5には Cr_2O_3 0.35mol%添加の熱膨張測定

結果を示した。 Cr_2O_3 添加では、抵抗温度変化に対応し、熱膨張特性も転移温度付近で急激な変化を示し、かつ、大きなヒステリシスが存在する。これに対し、 La_2O_3 添加では、ほぼ一様な変化を示し、ヒステリシスも存在しない。 Cr_2O_3 添加に見られるような熱膨張特性の急激な変化は、電力用限流素子として適用する場合の電極やコーティング等、他の材料との接合を困難にしていたが、 La_2O_3 添加では急激な変化は存在しないため、そのような困難が解決できる。また、この熱膨張特性に関連して La_2O_3 添加では機械的強度や耐熱衝撃性がより優れた素子が得られた。

【0029】Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tbの各元素についても、La添加と同様の結果が得られた。

【0030】

【発明の効果】以上詳しく述べたように本発明によれば、 V_2O_3 を主成分としたPTC抵抗体において、ランタノイドのうち少なくとも一つの元素を添加し、焼結することにより、PTC特性を有し、かつヒステリシスの小さい抵抗体素子が得られる。特に、ランタノイド V_2O_3 としてDy、Ho、Er、Tm、Yb、Luのうちの少なくとも一つの元素の酸化物を0.01~30%、またはLa、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tbのうちの少なくとも一つの元素の酸化物を1~40%の範囲で添加すればよい。

【0031】その結果、過電流により高抵抗状態に転移した後、速やかに低抵抗状態に復帰するので、精度の高い過電流保護素子となり有利である。また、ランタノイドを添加したPTC抵抗体では、熱膨張特性に急激な変化が存在しないため、コーティングや他の材料との接合に困難が無く、機械的強度や耐熱衝撃性がより優れた素子が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 Tm_2O_3 0.35mol%添加PTC抵抗体の抵抗温度特性図

【図2】 La_2O_3 5.0mol%添加PTC抵抗体の抵抗温度特性図

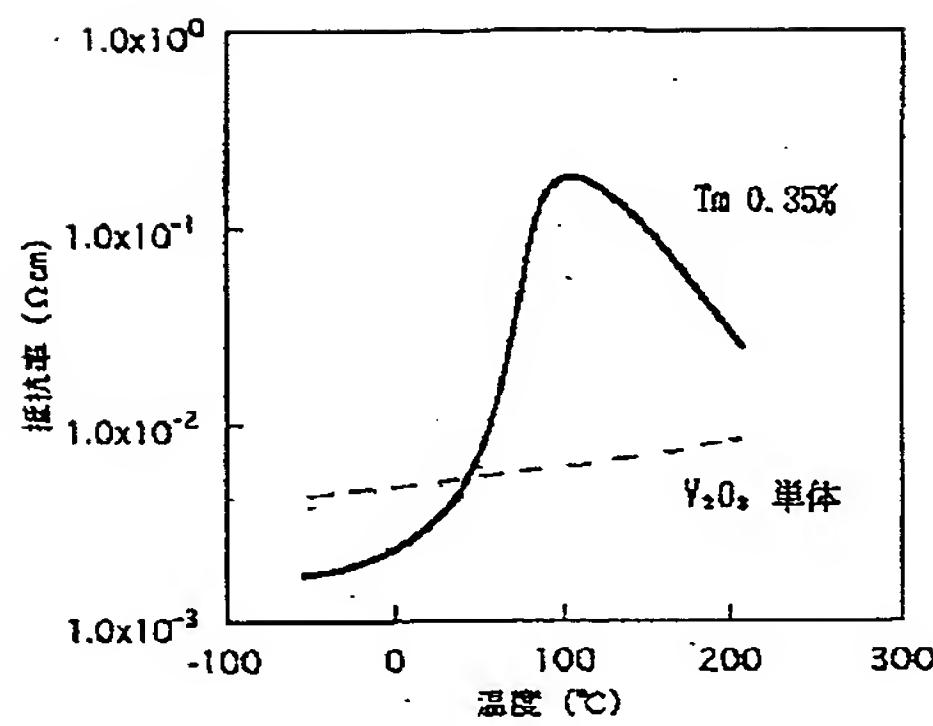
【図3】PTC倍率の Tm 、 Er 添加量依存性を示す図

【図4】 La_2O_3 5.0mol%添加PTC抵抗体の熱膨張特性図

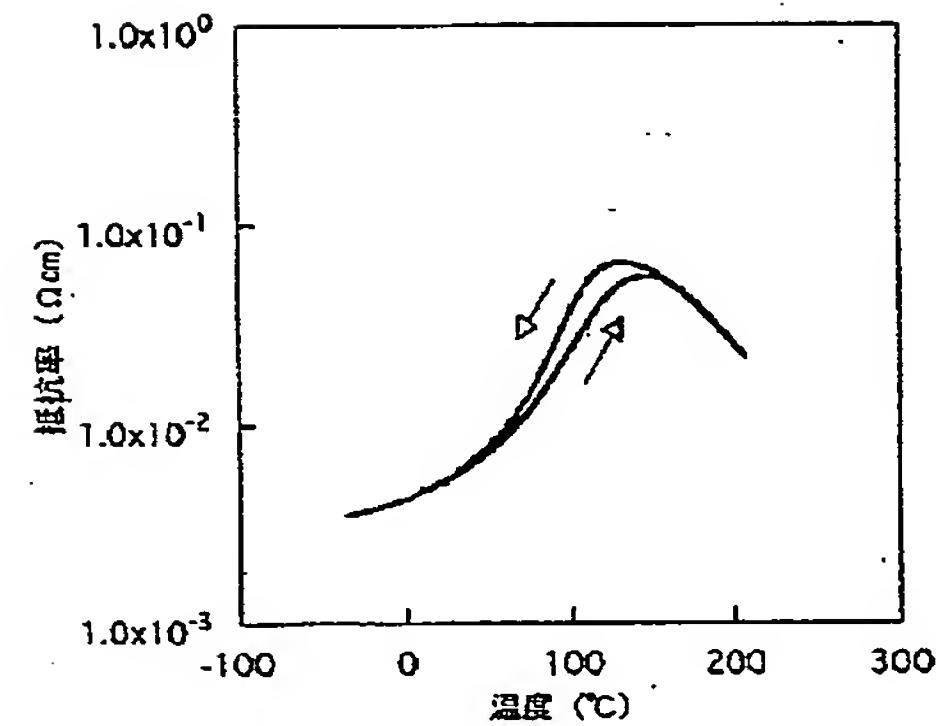
【図5】 Cr_2O_3 0.35mol%添加PTC抵抗体の熱膨張特性図

【図6】 Cr_2O_3 0.35mol%添加PTC抵抗体の抵抗温度特性図

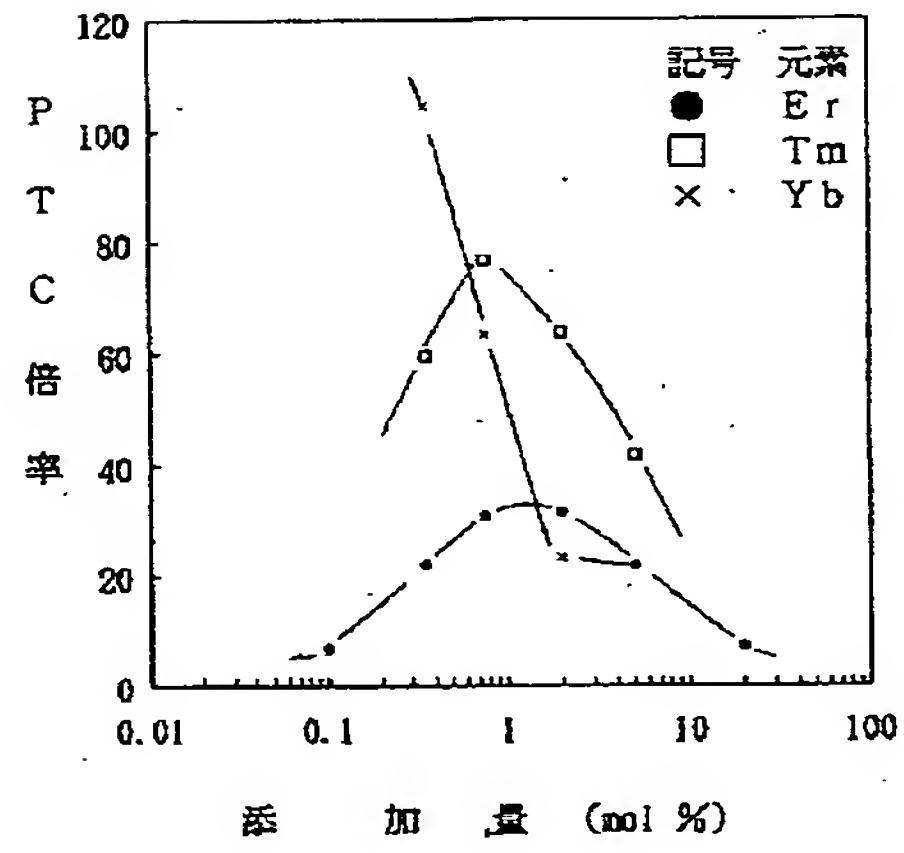
【図1】



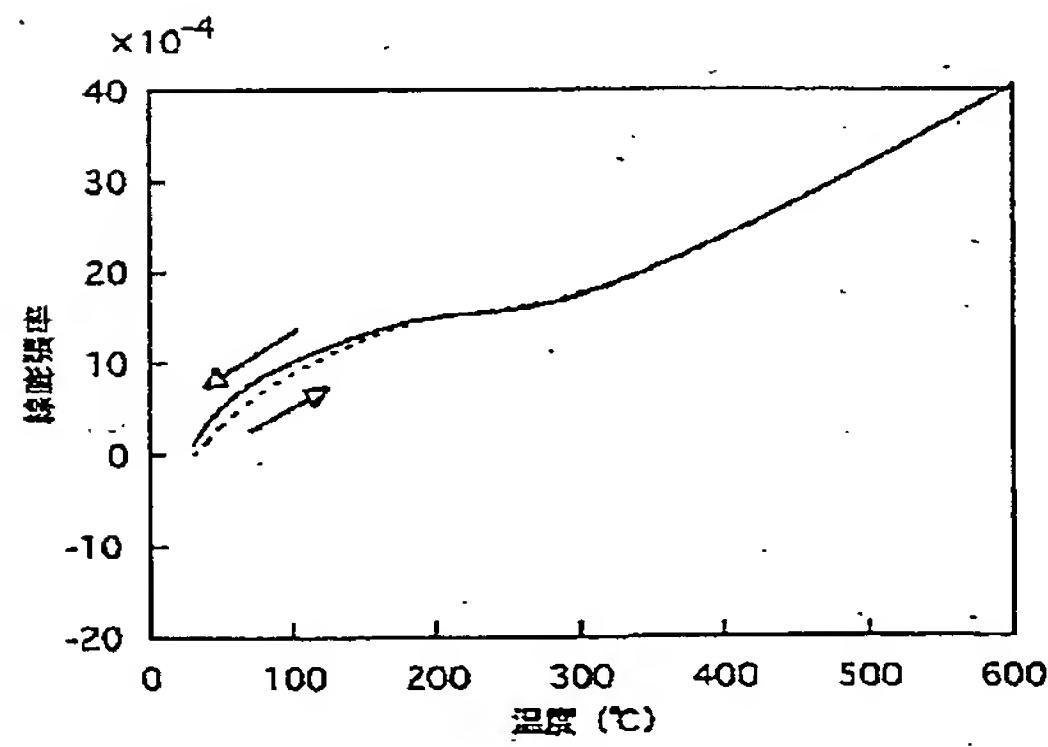
【図2】



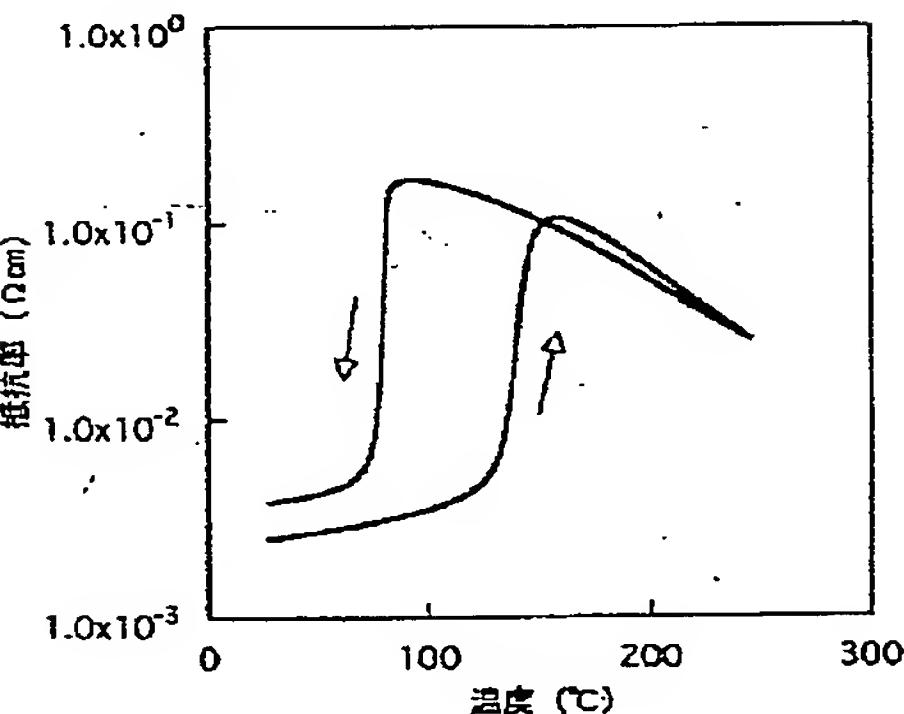
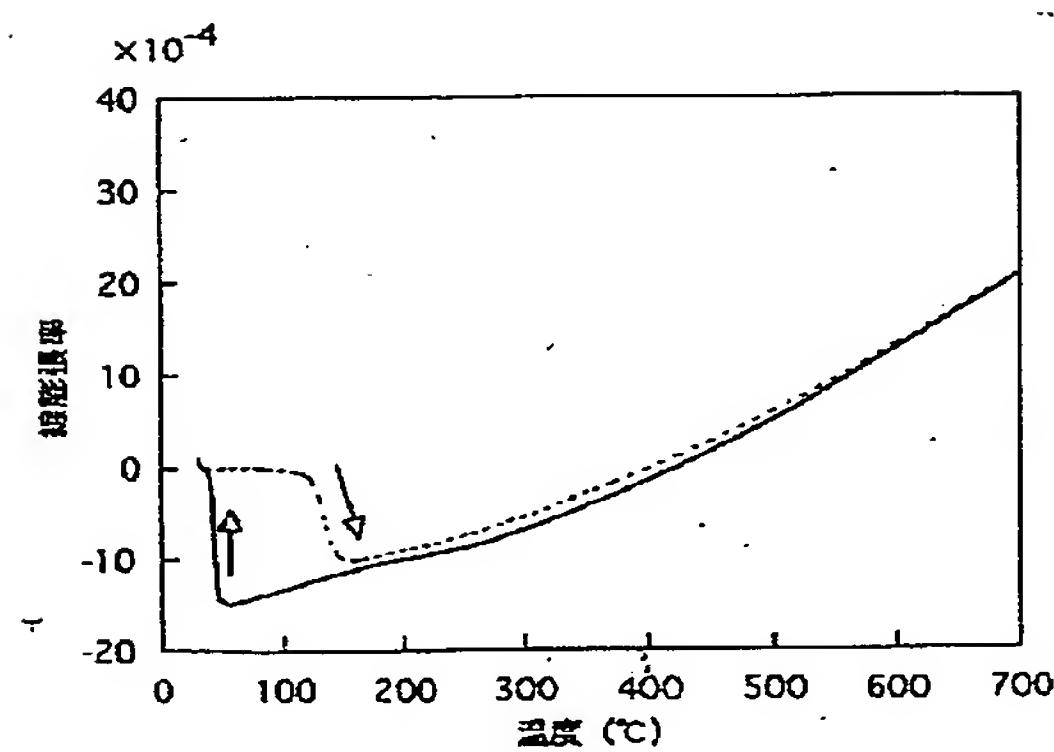
【図3】



【図4】



【図5】



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-106806

(43)Date of publication of application : 24.04.1998

(51)Int.Cl.

H01C 7/02
C04B 35/495

(21)Application number : 08-260418

(71)Applicant : FUJI ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 01.10.1996

(72)Inventor : SUZUKI TAKUYA
YOSHIZAWA TOSHIYUKI
KUNIHARA KENJI

(54) PTC RESISTOR AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To realize a resistor element having a PTC characteristic and a small hysteresis, by causing the resistor element to contain at least one element of lanthanoids as a sub-component.

SOLUTION: In a PTC resistor element made of V₂O₃ oxide ceramics which contains V₂O₃ as a principal component and a small quantity of sub-component added thereto and exhibits a PTC characteristic, at least one element of lanthanoids is contained as the sub-component. As the lanthanoids, at least one element of dysprosium, holmium, erbium, thorium, ytterbium, and lutetium is contained at a metal atomic ratio within a range of approximately 0.01 to 30%. Thus, an element having the hysteresis decreased and having excellent mechanical strength and thermal shock resistance may be provided.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JP0 and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The PTC resistor characterized by containing at least one element among lanthanoidses as an accessory constituent in the PTC resistor of the vanadium-oxide system ceramics which makes the PTC property that the temperature dependence of resistance changes suddenly by using a vanadium oxide as a principal component and adding the accessory constituent of a minute amount to this discover.

[Claim 2] The PTC resistor according to claim 1 characterized by containing at least one element in a dysprosium, a holmium, an erbium, a thulium, an ytterbium, and a lutetium in 0.01 – 30% of range by the metal atomic ratio as a lanthanoids.

[Claim 3] The PTC resistor according to claim 1 characterized by containing a lanthanum, a cerium, a praseodymium, neodymium, a promethium, samarium, europium, a gadolinium, and at least one element in a terbium in 1 – 30% of range by the metal atomic ratio as a lanthanoids.

[Claim 4] The manufacture approach of the PTC resistor characterized by adding and sintering the oxide of at least one element in a dysprosium, a holmium, an erbium, a thulium, an ytterbium, and a lutetium in the range of 0.01–30 mol % to a vanadium oxide in the manufacture approach of the PTC resistor of the vanadium-oxide system ceramics which makes the PTC property that the temperature dependence of resistance changes suddenly by using a vanadium oxide as a principal component and adding the accessory constituent of a minute amount to this discover.

[Claim 5] The manufacture approach of the PTC resistor characterized by adding and sintering the oxide of at least one element in a lanthanum, a cerium, a praseodymium, neodymium, a promethium, samarium, europium, a gadolinium, and a terbium in 1 – 30% of range to a vanadium oxide in the manufacture approach of the PTC resistor of the vanadium-oxide system ceramics which makes the PTC property that the temperature dependence of resistance changes suddenly by using a vanadium oxide as a principal component and adding the accessory constituent of a minute amount to this discover.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the PTC resistor and its manufacture approach of the vanadium-oxide (it is described as V₂O₃ below) system ceramics.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the overcurrent which flows when large capacity-ization progresses also in a low voltage power distribution system and a load short-circuits in connection with it is also high-current-ized, and high breaking capacity-ization is desired also about the breaker. It corresponds to such a technical trend and is V₂O₃ as an overcurrent-protection component a high current and for large power. Use of the PTC resistor which uses the system ceramics as a principal component is expected. (V₁-X AX) 2O₃ (0.001<=x<=0.02 and A — aluminum —) V₂O₃ which considers at least a kind of element chosen from Cr and Sc as a basic presentation From a room temperature, it increases gently, applying [of the system ceramics] it to 100-150 degrees C, and it increases rapidly about double figures near 100-150 degree C (this temperature that changes suddenly is called transition temperature.), In 150-200 degrees C, it becomes a peak, and has the property to fall, at the temperature beyond it. Moreover, the ratio of the resistivity after this sudden change and that before sudden change is called a PTC scale factor.

[0003] V₂O₃ which has such a property If a big current is passed to the system ceramics, temperature rises by joule generation of heat, and it can consider as the ** style component which controls an overcurrent using resistance increasing and a current being restricted. In order to use as a ** style component, it is desirable for 5 or more times and transition temperature to be 100-200 degrees C for a PTC scale factor in general. If a PTC scale factor is 5 or more times, after transition, a current will become 1/5 or less, and 1/25 or less will be it as power.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, a hysteresis exists in the resistance temperature characteristic of the ceramics with the high PTC scale factor of the above-mentioned basic presentation. drawing 6 — chrome oxide (Cr 2O₃) — 0.35-mol% — 2 (V0.9965aluminum0.0035)O₃ added It is the temperature profile of a resistor. Transition temperature is lower than the time of a temperature up about 50 degrees C at the time of a temperature fall so that it may see to drawing. Therefore, when temperature once rose and it changed to the high resistance condition, the trouble said to return as a pile was in the low resistance condition.

[0005] If a hysteresis is a small resistance temperature characteristic, it returns to a low resistance condition promptly, and can use as an overcurrent-protection component with a high detection precision. It is made in order that this invention may solve an above-mentioned trouble, and the purpose is in offering the small ** style component of the hysteresis of a resistance temperature characteristic.

[0006]

[Means for Solving the Problem] This invention is V₂O₃ because of the above-mentioned technical-problem solution. Oxidation V₂O₃ which makes a PTC property discover by

considering as a principal component and adding the accessory constituent of a minute amount to this In the PTC resistor element of the system ceramics, at least one element shall be contained among lanthanoids as an accessory constituent.

[0007] It checked by experiment that the so-called PTC property that resistance increases rapidly with the rise of temperature appeared, and what has a small hysteresis was obtained by addition of a lanthanoids compared with the conventional additive. Especially, at least one element in a dysprosium (Dy), a holmium (Ho), an erbium (Er), a thulium (Tm), an ytterbium (Yb), and a lutetium (Lu) shall be contained in 0.01 – 30% of range by the metal atomic ratio as a lanthanoids.

[0008] It checked that a PTC property discovered these elements by addition of a minute amount. A PTC property was not seen in addition exceeding 30-mol%. The manifestation device of a PTC property is considered to be based on formation of the solid solution (V_{1-X} Ln_X)₂O₃ (Ln=Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). Moreover, a lanthanum (La), a cerium (Ce), a praseodymium (Pr), neodymium (Nd), a promethium (Pm), samarium (Sm), europium (Eu), a gadolinium (Gd), and at least one element in a terbium (Tb) may be contained in 1 – 30% of range by the metal atomic ratio as a lanthanoids.

[0009] It checked it having been discovered depending on 1% or more of addition, and having shifted these elements to many range from the optimum dose range of the lanthanoids after Dy on the whole, although a PTC property is not discovered in addition of a minute amount. The manifestation device of a PTC property is considered to be based on formation of the perovskite compound LnVO₃ (Ln=La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb).

[0010] As the manufacture approach of the PTC resistor of the vanadium-oxide system ceramics, to a vanadium oxide, it shall be the range of 0.01–30 mol % about the oxide of at least one element in a dysprosium, a holmium, an erbium, a thulium, an ytterbium, and a lutetium, or the oxide of at least one element in a lanthanum, a cerium, a praseodymium, neodymium, a promethium, samarium, europium, a gadolinium, and a terbium shall be added and sintered in the range of 1–30 mol %.

[0011] Oxide is the stable matter, and it mixes with a vanadium oxide well and it fits manufacture of the homogeneous ceramics.

[0012]

[Embodiment of the Invention] At the purpose which investigates the effect of a lanthanoids (it may express with Following Ln), it is V₂O₃. The oxide (Ln₂O₃) powder of a lanthanoids was added, and preferential grinding was carried out with the wet ball mill for 12 hours. Pressing of the obtained fine particles was carried out, it calcinated at 1600 degrees C among hydrogen for 1 hour, and the vanadium-oxide system ceramics was produced. The result of temperature-change measurement of the atomic ratio of Ln to V of the resistivity of 0.35% and 5.0% of sample is shown in Table 1. The PTC property of the sample which added aluminum and Sc which were produced similarly, or Cr (these were also added as an oxide.) as an example of a comparison was shown in Table 2.

[0013]

[Table 1]

添加量	添加元素	PTC 倍率 (倍)	転移温度 (°C)	ヒステリ シス幅 (°C)	X線回折
0.35%	La	無し			
	Ce	2.4	>200	2.4	
	Pr	2.5	>200	7.3	
	Sm	2.9	>200	6.1	
	Tb	3.0	>200	0	
	Dy	7.4	177.6	10.8	
	Ho	11.4	172.6	19.8	
	Er	21.8	158.6	32	
	Tm	59.4	135.8	30.5	ペ
	Yb	104.3	103.7	22	ペ
5.0%	La	4.8	184.9	7.4	ペ
	Ce	5.4	177.4	10.1	ペ
	Pr	6.3	176.5	12.7	ペ
	Sm	7.4	163.8	10.3	ペ
	Tb	10.6	158.6	13.5	ペ
	Dy	38.8	89.1	8.2	ペ
	Ho	39.3	88.4	4.1	ペ
	Er	21.7	147.7	19.7	ペ
	Tm	41.8	64.9	1.4	ペ
	Yb	21.8	49.4	10.6	ペ
Lu	42.3	63.4	18.3	ペ	

[0014]

[Table 2]

添加量	添加元素	PTC 倍率 (倍)	転移温度 (°C)	ヒステリ シス幅 (°C)	X線回折
0.35%	Al	2.3	>200	2.5	
	Sc	5.1	189.4	8.7	
	Cr	40	160	50	
0.75%	Al	39.9	101.2	41.7	
	Sc	69.9	49	20.8	
5.0%	Al	NTC			絶
	Sc	NTC			絶
	Cr	NTC			絶

The hysteresis band in Table 1 and 2 is the difference of the transition temperature at the time of a temperature up and a temperature fall. Moreover, the column of an X diffraction shows the structure in the sample identified from X diffraction measurement on the strength at the room temperature on the front face of a sintered compact, and, in **, PE of an insulator phase means

existence of a perovskite mold compound. Although the solid-solution phase of the barium oxide was not filled in, it was seen by all samples.

[0015] Table 1 shows that each will show a clear PTC property and 20 degrees C or less and a narrow PTC resistor will moreover be obtained for each hysteresis band in 5.0% of addition if the effect of a lanthanoids is seen. Ln element will be divided into two groups if Table 1 is seen well. One is the first group from La to Tb, and this group's element does not show the remarkable PTC property with the low addition of 0.35%. On the other hand, the second group from Dy to Lu shows the remarkable PTC property also with the low addition which it says is 0.35%.

[0016] The resistance temperature characteristic of the PTC resistor which did 0.35 mol % addition of the oxide (Tm 2O3) of Tm as the second group's example of representation is shown in drawing 1. An axis of abscissa is temperature and an axis of ordinate is resistivity. It is V2 O3 because of a comparison. The dotted line showed the temperature dependence of the resistivity of the sintered compact of a simple substance all over drawing. Tm 2O3 The transition temperature of the PTC resistor of which 0.35 mol % addition was done is 135.8 degrees C, and the PTC scale factor of 59.4 times and a hysteresis is as narrow as 23 degrees C. On the other hand, it is V2O3. A simple substance does not show a PTC property.

[0017] The good PTC property has discovered even 5.0 more% of addition by addition of the oxide of Dy, Ho, Er, Tm, Yb, or Lu. If the column of the X diffraction of Table 1 is seen, into the group from Dy to Lu, as for a moiety, a perovskite compound (LnVO3) will be seen also with the low addition which it says is 0.35%. In 5.0% of thing, it sets to all, and is LnVO3. It looks.

[0018] The addition dependency of the PTC scale factor in addition of Er, Tm, and Yb is shown in drawing 3. An axis of abscissa is an addition and an axis of ordinate is a PTC scale factor. The thing of Er addition shows the big PTC scale factor over 0.1 – 20% of large range. Although the thing of Tm addition is data of 0.35 – 5.0% of range, it shows a scale factor higher than Er, and shows the possibility in the range larger than Er. The thing of Yb addition indicates the highest value to be 104 times at 0.35% which is the minimum amount of the experiment range, and has suggested that a peak is in the place of a lower addition. From these results, it is considered 0.01 – 30% as optimum dose range of lanthanoids addition.

[0019] Below, some manifestation devices of a PTC property are considered. First, by addition of the oxide of aluminum of the example of a comparison, Cr, or Sc, the low addition called 0.35–0.75mol % shows the remarkable PTC property. Since the PTC property is discovered by the little addition 0.35mol %, also in the second group's (Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) addition, it is thought that the manifestation device of a PTC property is the same as that of the case where aluminum, Cr, or Sc is added.

[0020] However, in addition [of 5.0 mols] %, although a PTC property is seen in the example, the example of a comparison shows NTC (negative temperature property). Although an insulator phase is seen, at the result of an X diffraction, it turns out by each addition of aluminum, Cr, or Sc that the perovskite mold compound (LnVO3) is generating by addition of the lanthanoids of the second group of Table 1 to a perovskite mold compound not being seen, as shown in Table 2.

[0021]

[Table 3]

元素	イオン半径 (nm)	t ファクタ
Al	0. 053	0. 669
Sc	0. 073	0. 738
V	0. 064	0. 707
Cr	0. 0615	0. 698
La	0. 106	0. 853
Ce	0. 1034	0. 844
Pr	0. 1013	0. 835
Nd	0. 0995	0. 830
Pm	0. 0979	0. 825
Sm	0. 0964	0. 819
Eu	0. 0950	0. 815
Gd	0. 0938	0. 810
Tb	0. 0923	0. 805
Dy	0. 0908	0. 800
Ho	0. 0894	0. 795
Er	0. 0881	0. 791
Tm	0. 0869	0. 786
Yb	0. 0858	0. 783
Lu	0. 0848	0. 779

The trivalent cation radius and tolerance factor of an alloying element of a lanthanoids and the example of a comparison were shown in Table 3. A tolerance factor (t) is an empirical formula ABX3. It is the guide in which the propriety of composition of the perovskite mold compound shown is shown, and defines as a degree type.

[0022]

$$t = \frac{r_A + r_I}{2^{1/2} (r_A + r_I)}$$

Here, it is r_i . It is the radius of i ion. If the range of this tolerance factor is $0.75 \leq t \leq 1$, composition of it is enabled.

[0023] Each element can be classified from the ionic radius of Table 3, and the value of a tolerance factor to two, the group of aluminum, Sc, and Cr, and the group of a lanthanoids. The ionic radius of the latter is much larger than V to ionic radii of the former being near and $t < 0.75$ at the value of V (vanadium), and it is $t > 0.75$. That is, the former is $V_2 O_3$. It is easy to dissolve, and is hard to generate a perovskite mold compound, and the latter is $V_2 O_3$. It is hard to dissolve and a perovskite mold compound can be generated.

[0024] It is thought that there is such a factor in the difference in the physical properties of the sample which added aluminum, Sc, or Cr, and the sample which added Dy, Ho, Er, Tm, Yb, or Lu. That the PTC property has also discovered addition 5.0% and $LnVO_3$ Only the part which the solid-solution limit community existed with the addition kind and the addition, and exceeded it since it was generating is the perovskite mold compound $LnVO_3$. It is thought that it is generated.

[0025] Thus, $2 (V_1 - X \ LnX)O_3$ By generating the solid solution of a mold ($Ln=Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$), it has a PTC property and the small component of a hysteresis is obtained also with a high transition temperature. In addition, by addition of the amount exceeding 30 mol %, it is $LnVO_3$. It

is formed superfluously and a remarkable PTC property did not appear.

[0026] On the other hand, by addition of the first group from La to Tb, although 0.35% does not show a PTC property, the clear PTC property is shown at 5.0%. It is La 2O3 as the second group's example of representation. The resistance temperature characteristic of the PTC resistor of which 5.0 mol % addition was done is shown in drawing 2. The transition temperature of this PTC resistor is 184.9 degrees C, and the PTC scale factor of 4.8 times and a hysteresis is as narrow as 7.4 degrees C. Furthermore, it is thought with a high addition that a PTC scale factor increases. And by the result of an X diffraction, it is LaVO3 at 5.0%. It turned out that it is generated. Furthermore, fine ***** by the scanning electron microscope (SEM) to this LaVO3 Existing in the grain boundary was checked.

[0027] If it sees by the previous tolerance factor, the group of La to Tb can say that a tolerance factor is large and especially a perovskite mold compound tends to be made. That is, it is thought conversely that the solid solution could not be made easily. The Ceramic Society of Japan annual convention draft in the :1987 fiscal year besides [Fukushima where the stress between particles is said to influence transition, p. -- 1013] — rather the manifestation of the PTC property by addition of the group of La to Tb from things aluminum 2O3 and Cr 2O3 Or Sc 2O3 Devices differ a little and it is LaVO3 which is depended on each addition. V2 O3 to depend It is thought that the operation of the stress to a grain is related.

[0028] It is La2 O3 5.0mol % addition, and the thermodilatometry result of Cr2 O3 0.35mol% addition was shown in drawing 4 at drawing 5 . Cr 2O3 In addition, it corresponds to a resistance temperature change, and a thermal-expansion property also shows an abrupt change near transition temperature, and a big hysteresis exists. On the other hand, La 2O3 In addition, an almost uniform change is shown and a hysteresis does not exist, either. Cr 2O3 The abrupt change of a thermal-expansion property which is looked at by addition is La 2O3, although junction into other ingredients, such as an electrode in the case of applying as a ** style component for power and coating, was made difficult. In addition, since an abrupt change does not exist, it can solve such difficulty. Moreover, it relates to this thermal-expansion property, and is La 2O3. The component a mechanical strength and thermal shock resistance excelled [component] in addition more was obtained.

[0029] The same result as La addition was obtained also about each element of Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, and Tb.

[0030]

[Effect of the Invention] According to [as stated in detail above] this invention, it is V2 O3. In the PTC resistor used as the principal component, by adding and sintering at least one element among lanthanoidses, it has a PTC property and the small resistor element of a hysteresis is obtained. especially — lanthanoids V2 O3 ***** — what is necessary is just to add the oxide of at least one element in 0.01 – 30%, or La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd and Tb for the oxide of at least one element in Dy, Ho, Er, Tm, Yb, and Lu in 1 – 40% of range

[0031] Consequently, since it returns to a low resistance condition promptly after transferring to a high resistance condition according to an overcurrent, it becomes an overcurrent-protection component with a high precision and is advantageous. Moreover, in the PTC resistor which added the lanthanoids, since an abrupt change does not exist in a thermal-expansion property, there is no difficulty in junction into coating or other ingredients, and the component in which a mechanical strength and thermal shock resistance were more excellent is obtained.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

- [Drawing 1] The resistance temperature profile of a $Tm2 O3 0.35\text{mol \%}$ addition PTC resistor
- [Drawing 2] The resistance temperature profile of a $La2 O3 5.0\text{mol \%}$ addition PTC resistor
- [Drawing 3] Drawing showing Tm of a PTC scale factor, and Er addition dependency
- [Drawing 4] The thermal-expansion property Fig. of a $La2 O3 5.0\text{mol \%}$ addition PTC resistor
- [Drawing 5] The thermal-expansion property Fig. of a $Cr2 O3 0.35\text{mol \%}$ addition PTC resistor
- [Drawing 6] The resistance temperature profile of a $Cr2 O3 0.35\text{mol \%}$ addition PTC resistor

[Translation done.]

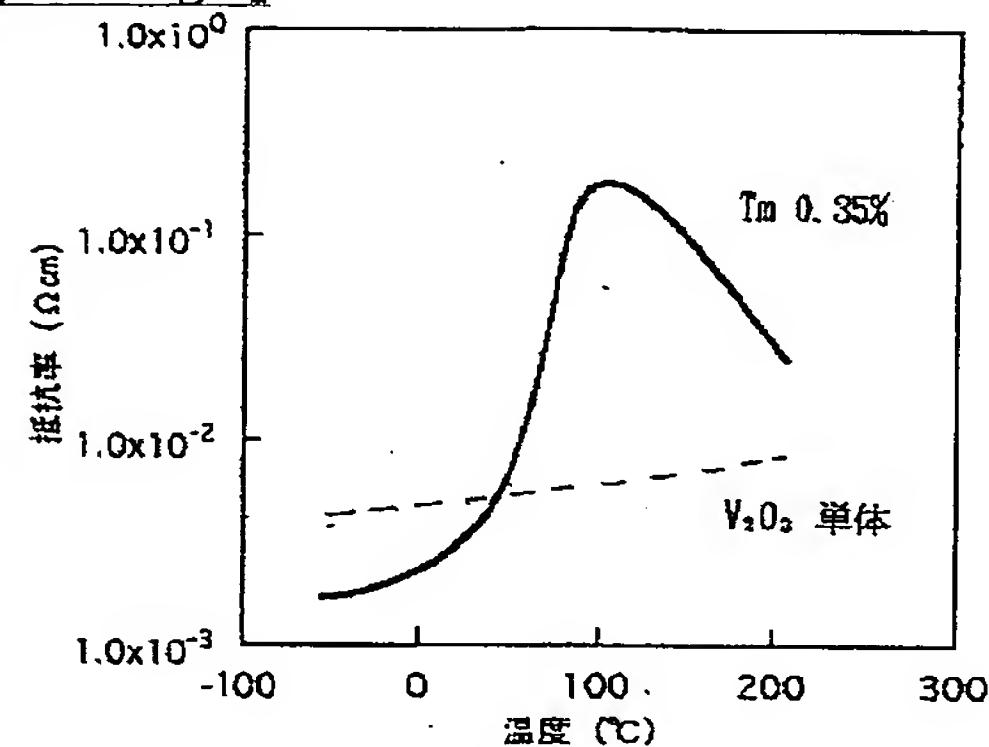
* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

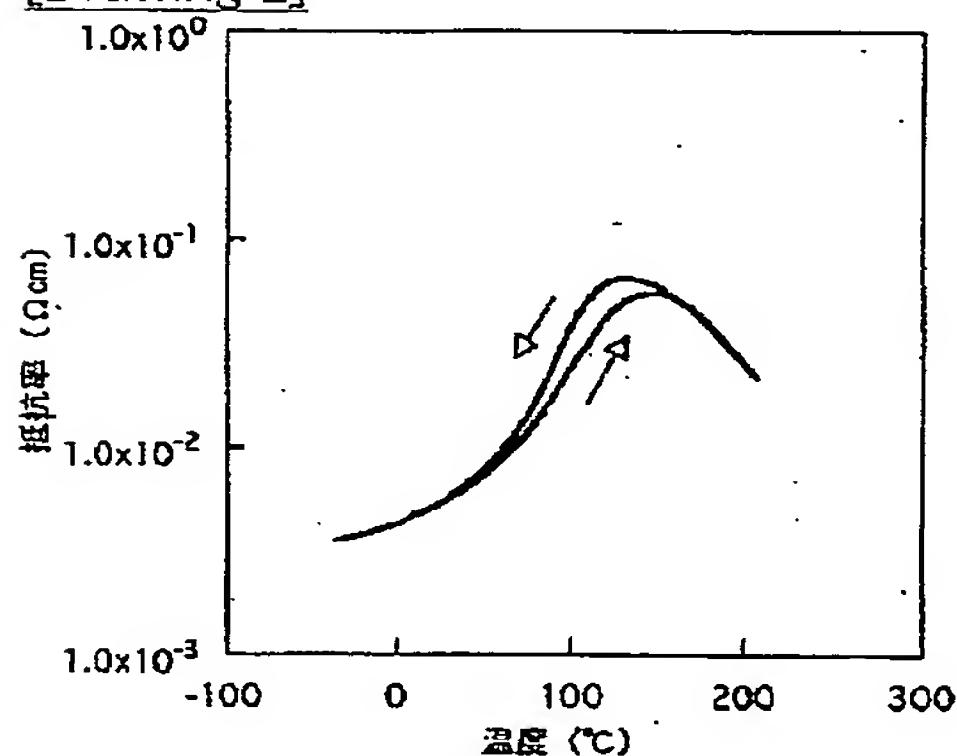
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

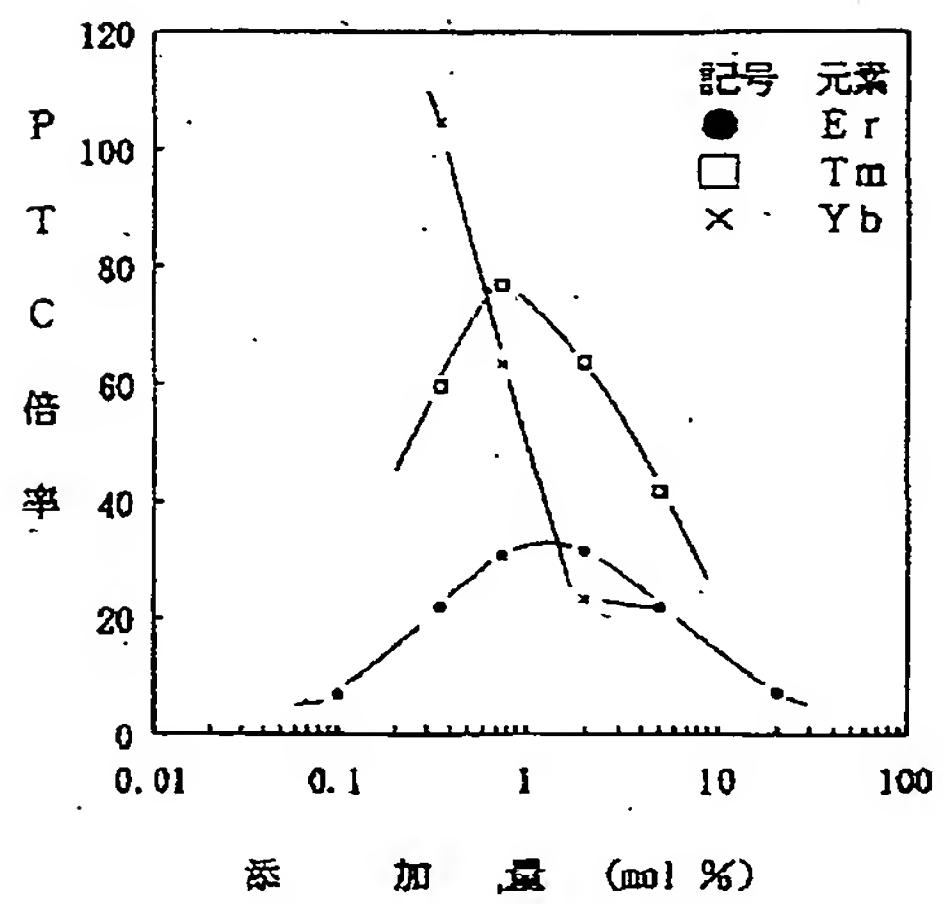
[Drawing 1]



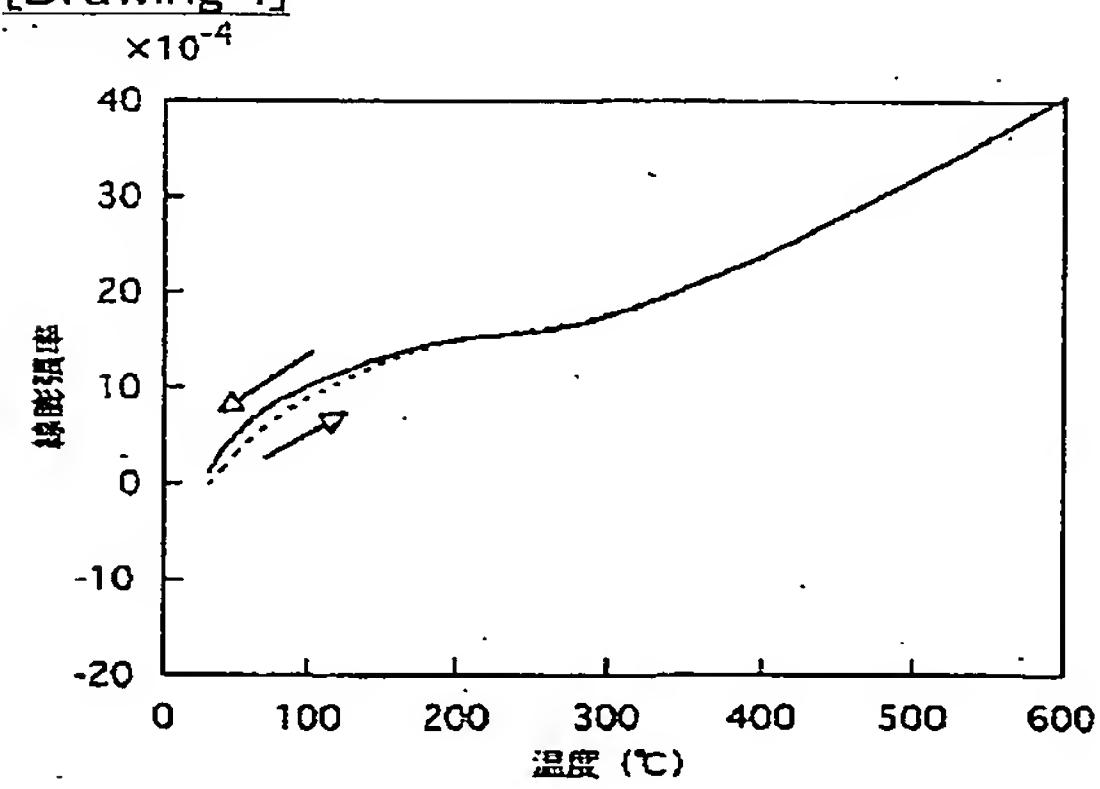
[Drawing 2]



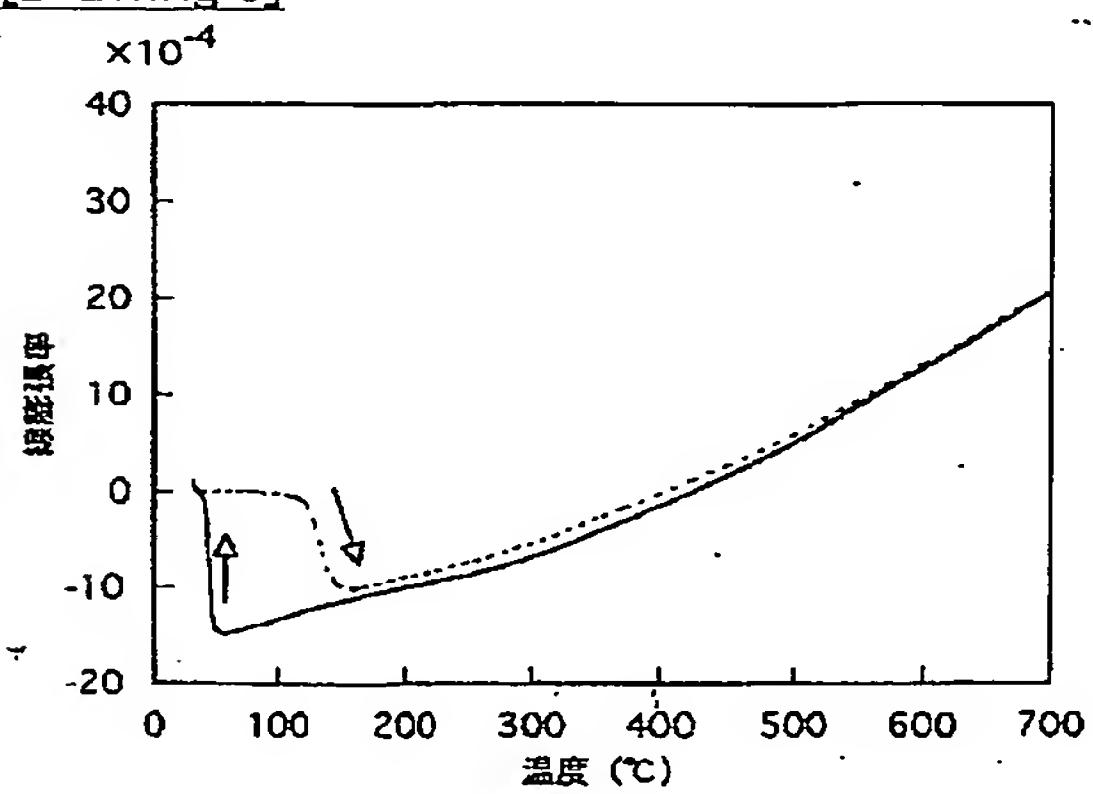
[Drawing 3]



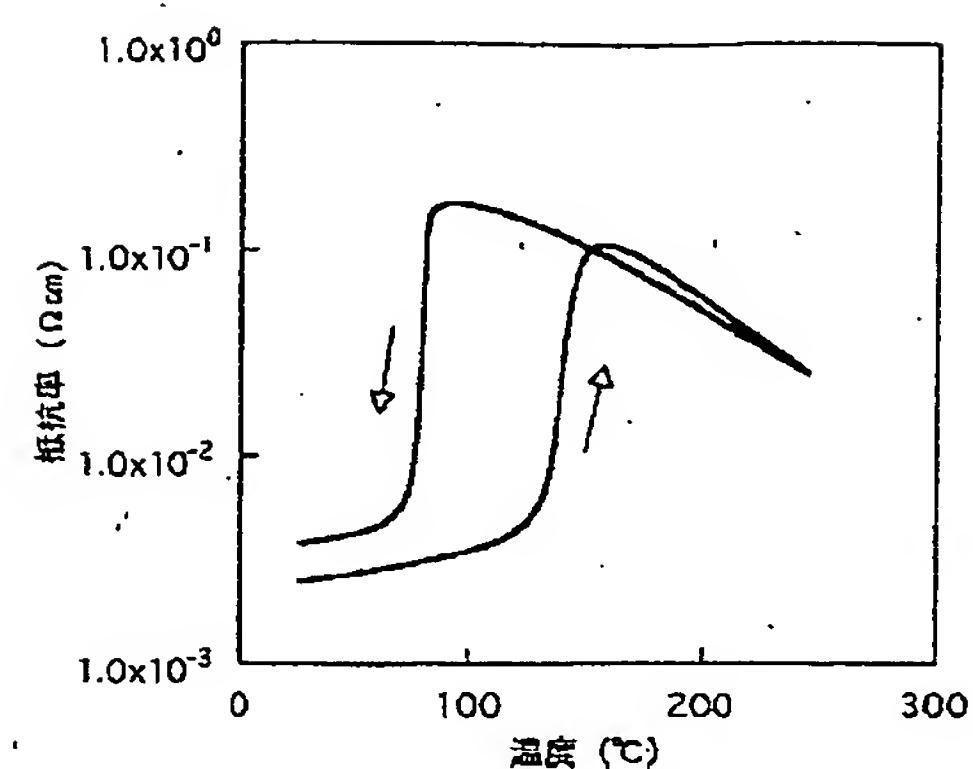
[Drawing 4]



[Drawing 5]



[Drawing 6]



[Translation done.]